化学微蚀刻法和微细电镀法制备微流控芯片金属模具工艺对比研究

郑文书 郭钟宁 罗红平 江树镇 莫远东

广东工业大学机电工程学院 广州 510006

摘要: 针对化学微蚀刻法和微细电镀法制备微流控芯片金属模具进行了工艺对比研究。采用激光共聚焦显微镜分别检测表征由这两种加工工艺制备所得的模具微结构特征，对其侧壁陡度、尺寸均匀性、粗糙度进行对比分析。结果表明，化学微蚀刻法制备的模具微结构的侧壁呈不规则弧形、尺寸均匀性差，表面粗糙度较大 (R_a=3.58 μm)。而微细电镀法制备的模具微结构的侧壁则呈规则的梯形、尺寸均匀性好，表面粗糙度较小 (R_a=0.65 μm)。微细电镀法制备的微流控芯片金属模具综合效果比化学微蚀刻好。

关键词: 化学微蚀刻 微细电镀 侧壁陡度 微流控芯片模具

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2015)03-0264-05

Comparison Between Micro-chemical Etching and Micro-electroplating Processes for Preparing Metal Mold of Microfluidic Chip

ZHENG Wenshu, GUO Zhongning, LUO Hongping, JIANG Shuzhen, MO Yuandong

School of Electromechanical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China

Abstract: The features of micro-chemical etching and micro-electroplating processes for preparing metal mold of microfluidic chips have been comparatively studied. The micromorphology of the fabricated molds was characterized in terms of sidewall steepness, dimensional uniformity and surface roughness by means of laser scanning confocal microscopy. The results show that, for the mold fabricated by micro-chemical etching, there exist irregular curved sidewall and worse dimensional uniformity and its surface roughness R_a is up to 3.58 μm; by contrast, for the mold prepared by micro-electroplating there exist regular trapezoidal sidewall and better dimensional uniformity and its surface roughness R_a is only 0.65 μm. In short, the mold of microfluidic chips fabricated by micro-electroplating is better than that by micro-chemical etching.

Key words: micro-chemical etching, micro-electroplating, sidewall steepness, mold of microfluidic chip

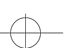
定稿日期: 2014-11-27

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (U1134003)、国家自然科学基金青年项目 (51105080) 和广东省自然科学基金博士启动项目 (S2011040003991) 资助

作者简介: 郑文书，男，1986年生，硕士生

通讯作者: 郭钟宁，E-mail: znguo@gdut.edu.cn，研究方向为特种加工技术、微级加工技术及加工过程检测与控制

DOI: 10.11903/1002.6495.2014.192



1 前言

微流控芯片起源于上世纪90年代初，其应用领域从最初的实验室生物、化学分析检测，迅速扩展到新药品研制、新材料合成、精细化工检测、环境检测、疾病诊断等工业经济领域[1-3]。目前，制约微流控芯片大规模应用的原因是制造成本较高，而基于模具快速成型的微流控芯片制造工艺是解决这一发展瓶颈的重要方法。探索一种成本低、加工精度高的微流控芯片金属模具制备工艺是模具快速成型中的核心问题[4-7]，微流控芯片金属模具常常涉及到大面积微结构的制造，这种大面积的微结构常常是在数平方厘米的区域上集中了大量的特征尺寸在20~200 μm的复杂微结构，其排列往往复杂多变，难以通过精密数控机床等进行加工，或者采用精密数控加工的成本较高。

化学微蚀刻法利用金属与蚀刻液进行化学反应形成可溶产物而进行去除反应部分，通过控制被去除部分和被保护部分来达到加工的目的。化学微蚀刻法加工工艺具有对设备要求低，加工尺寸和形貌易于控制，加工过程无切削应力等优点而被广泛应用[8-12]。微细电镀法属于电化学沉积工艺，理论上此类工艺能达到纳米级的制造精度，适应于制造形状复杂、精度要求高的金属零部件，而且电化学沉积工艺加工过程简单方便、成本低，便于大批量生产，使得微细电镀制造工艺具备广阔的应用前景[13-16]。

由于传统微流控芯片模具材料硅、玻璃较脆，模具的使用寿命较短，本文采用化学微蚀刻法和微细电镀法两种工艺来制备微流控芯片的金属模具，探索低成本、加工精度较高的微流控芯片金属模具制备方法。

2 实验方法

微流控芯片模具材料采用塑料模具钢，实验试样尺寸为 (50 mm×50 mm×5 mm)。掩膜层采用负性紫外感光胶。加工过程中所用化学试剂，包括 $Ni(NH_2SO_3)_2·4H_2O$、$NiCl_2$、H_3BO_3、$NaC_{12}H_{25}SO_3$、$FeCl_3$ 等均为分析纯。微结构表征采用OLS4000型激光共聚焦显微镜。

微流控芯片模具在进行化学微蚀刻加工和微细电镀成型之前，先用照相制版工艺基本步骤包括：模具基板清洗烘干、匀胶、前烘、曝光、显影、后烘等[6]。先将模具基板用洗涤剂进行清洗，然后再用蒸馏水超声清洗10 min，最后在100 ℃烘箱中烘干待用。在清洗烘干的模具基板上用KW-4A型台式匀胶机涂上一定厚度的紫外线负性感光胶。接着根据微流控芯片模具的尺寸要求选用一定特征尺寸的掩膜版，进行曝光、显影和后烘，最终在模具的表面上制备一层一定厚度的耐酸性腐蚀的保护性掩膜，模具上覆盖有这层掩膜的表面在加工过程中被保护起来，使得整个加工具有区域选择性。

将已照相制版的模具经过除油等清洗和烘干之后，采用XDH-2013BO308化学微蚀刻设备进行加工，由于化学蚀刻过程中存在各向同性腐蚀，导致侧蚀现象[8]，因此，需要控制好各项蚀刻工艺参数才能保证一定的加工精度，本次蚀刻采用经过优化的工艺条件为：300 g/L $FeCl_3$、温度25 ℃、刻蚀液压力40 kPa、刻蚀时间180 s。

微细电镀法制备微流控芯片金属模具主要包括镀前化学微蚀刻、微细电镀成型两个步骤 (如图1)。镀前化学微蚀刻一方面能进一步去除显影残胶，同时能粗化、活化基底表面，提高铸层与阴极基片的结合力。另一方面，由于各向同性化学微刻蚀中存在一定侧蚀现象，微蚀刻后的线缝宽度比掩膜宽度大。因此，采取一定条件的化学微刻蚀工艺后，阴极基底产生的微坑能增大电化学沉积金属层与基底金属层的金属键合面积，从而提高镀层与基底之间的结合力。化学微蚀刻的工艺条件为 $FeCl_3$ 150 g/L、温度25 ℃、刻蚀液压力15 kPa、刻蚀时间45 s。

化学微蚀刻之后，选用氨基磺酸镍镀液进行电

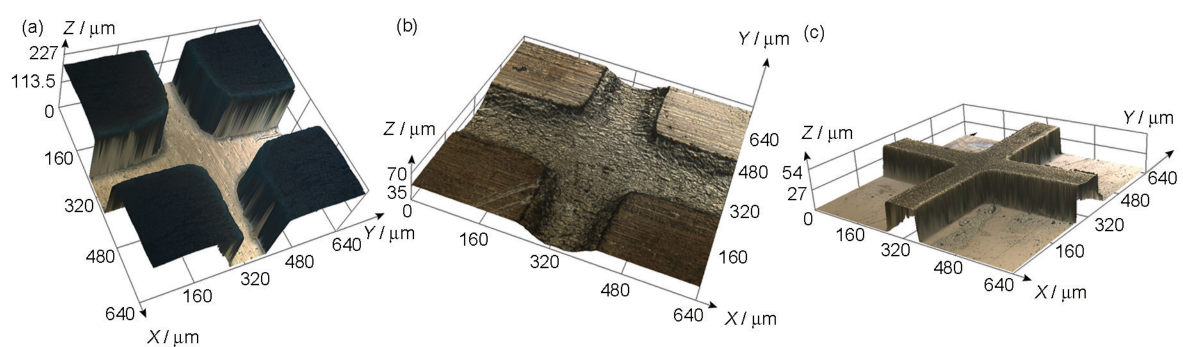


图1 微细电镀法制备微流控芯片金属模具主要过程

Fig.1 Basic steps of micro-electroplating: (a) mold after photoengraving, (b) mold after micro-chemical etching and removing photographic mask, (c) mold after micro-electroplating and removing photographic mask

镀，其配方及电镀工艺为：$Ni(NH_2SO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 400 g/L、$NiCl_2$ 15 g/L、H_3BO_3 35 g/L、$NaC_{12}H_{25}SO_3$ 0.09 g/L。阴极为经过化学微刻蚀处理的模具基板，阳极为镍板。镀液pH值控制在3.5至4.5，镀液温度为(48±1) ℃，电流密度为3 A/dm²。

3 结果与讨论

3.1 两种制备工艺加工的微结构侧壁陡度对比

图2为采用化学微蚀刻法和微细电镀法加工成型的模具微结构侧壁陡度，可以看出，基于化学微蚀刻法加工得到的微流控芯片金属模具(图2a)，其微结构侧壁呈不规则的弧形。而基于微细电镀成型的微流控芯片金属模具(图2b)，其微结构的侧壁具有一定的拔模斜度。对比两种加工工艺在侧壁陡度方面的加工效果，微细电镀工艺要明显优于化学微蚀刻，这主要是由于，在化学蚀刻的加工过程中，化学腐蚀液的各向同性腐蚀造成的，化学蚀刻过程的腐蚀速度向量基本呈球形向外推进，导致最终腐蚀得到的微结构呈弧形。微细电镀法是基于电化学沉积的原理，理论上为一个个金属离子在阴极上得电，与基底金属结合，这样加工的效果表现为成型精度高。

3.2 两种制备工艺加工的微结构尺寸均匀性对比

微通道尺寸直接影响到芯片最终的微流体的能量、热量等能否按照芯片设计进行传递，因此微流控芯片金属模具对微通道的尺寸精度具有较高的要求，加工制备模具的工艺必须尽量的使加工尺寸精度接近模具设计的尺寸要求。

图3a为采用微细化学蚀刻工艺加工得到的微流控芯片金属模具，对比图3b采用微细电镀法成型的模具，可以看出微细电镀法成型的模具，其微结构的宽度大小较为均匀，而化学微蚀刻法制备的模具，微通道的线条宽度容易偏离理论设计尺寸。这主要是由于化学蚀刻加工中加工面每个局部区域的蚀刻速率不均匀造成的，造成这种蚀刻速率不一致，本质上是由于蚀刻加工面每个局部区域化学腐蚀液的传质流动情况、模具材料晶粒大小分布情况很难达到一个等效的相同，最终表现为蚀刻加工后尺寸大小不均匀。

化学微蚀刻加工法在加工微流控芯片模具中还存在另外一种现象，即加工出来的凸模发生“线崩”，如图3c所示，这严重地降低了加工精度，这种现象主要是由于在化学微蚀刻过程中，凸模上面起保护作用的感光掩膜层发生局部的脱离，这种脱离可能是由于照相制版工艺不符合要求造成的感光胶与模具表面的结合力较低，也可能是由于蚀刻加工过程中随着蚀刻的进行，侧蚀加工面的逐步推进，使得感光胶与模具之间的粘附面积减少，在加工液冲击压力下，发生的局部感光掩膜层脱落。相比之下，微细电镀法中，由于没有侧蚀现象，基本不会发生局部感光掩膜的脱离，并且以金属离子沉积的方式填充由感光掩膜层围成的凹坑，其成型的尺寸精度基本上取决于照相制版工艺。所以，在采取相同照相制版工艺条件下，微细电镀法制备的微流控芯片模具微通道尺寸更为均匀。

3.3 两种制备工艺加工的微结构表面粗糙度对比

加工面的粗糙度是模具最终质量的一个重要的衡量指标，对模塑成型工艺有重要影响。

图4a和b为两种工艺制备得到的微流控芯片金属模具对比，在一定的化学微蚀刻和微细电镀实验条件下，测得化学微蚀刻法制备的微流控芯片金属模具加工面的线粗糙度 R_a=3.58 μm，微细电镀法制备得到的模具加工面的线粗糙度 R_a=0.65 μm。在化学蚀刻过程中，化学液总是优先腐蚀金属材料晶粒

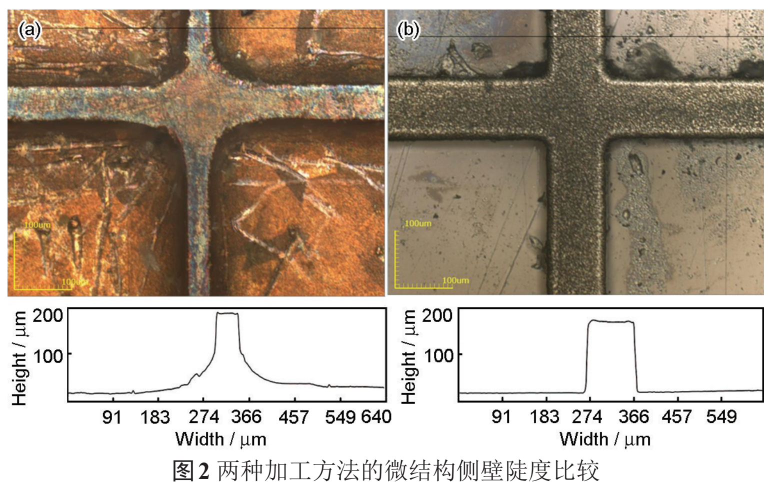


图2 两种加工方法的微结构侧壁陡度比较

Fig.2 Comparison on microstructure sidewall steepness of the two processing methods: (a) mold micrograph by micro-chemical etching, (b) mold micrograph by micro-electro-plating

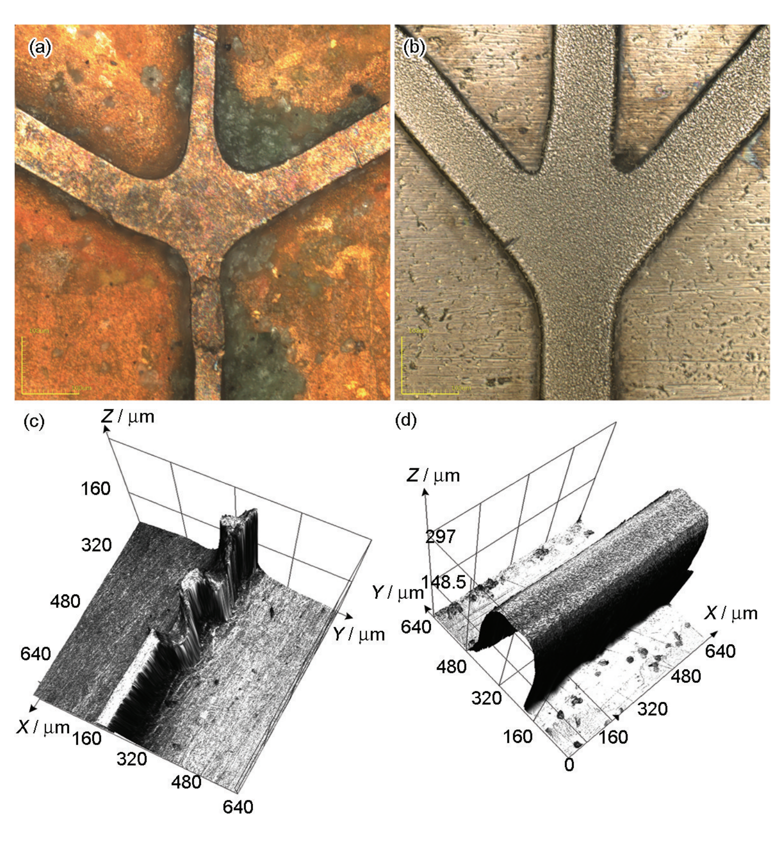


图3 两种制备工艺加工的微结构尺寸均匀性对比

Fig.3 Comparison on microstructure size uniformity of the two processing methods: (a) mold micrograph by micro-chemical etching, (b) mold micrograph by micro-electroplating, (c) local collapse microstructure by micro-chemical etching, (d) local microstructure by micro-electroplating

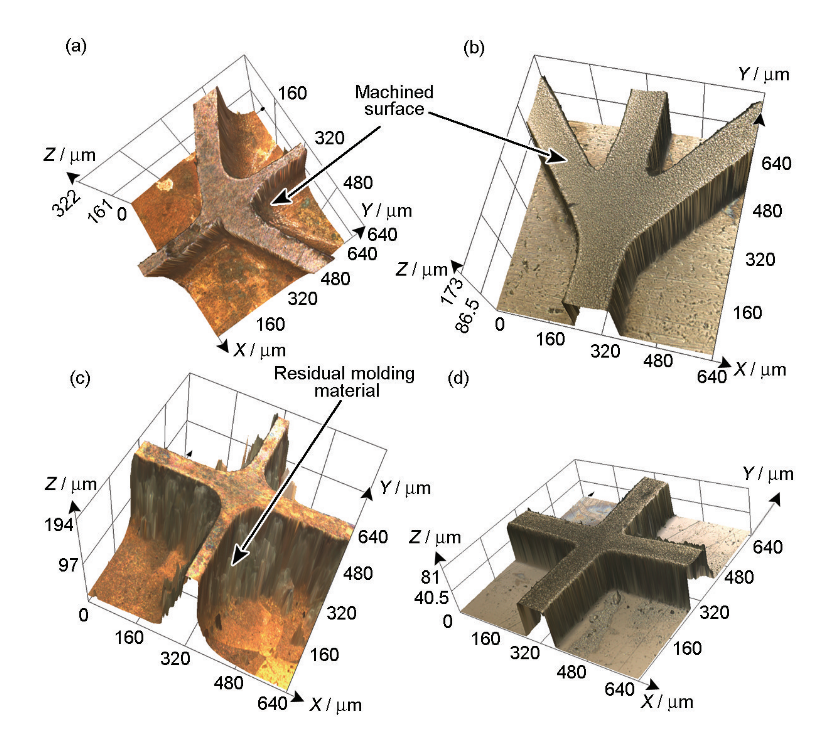
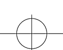


图4 两种加工方法的微结构粗糙度比较

Fig.4 Comparison on microstructure roughness of the two processing methods: (a) mold micrograph by micro-chemical etching, (b) mold micrograph by micro-electroplating, (c) mold micrograph by micro-chemical etching after molding, (d) mold micrograph by micro-electroplating after molding



之间化学活性较活泼的晶界，因此，腐蚀的过程基本上为晶粒的整个掉落过程，而材料本身的晶粒普遍存在不均匀现象，导致化学微蚀刻加工的表面粗糙度较差。从实验结果分析来看，化学微蚀刻由于加工是在晶粒大小的微尺度下，而微细电镀加工是在离子大小的纳尺度，因此，微细电镀成型法制备的微流控芯片金属模具粗糙度更小。模具加工面的这种粗糙度对模塑成型中脱模的影响见图4c和d，对比可以看出，化学蚀刻法由于制备得到的模具加工面粗糙度较大，经过模塑成型后，脱模不干净，容易留下残留的模料，而微细电镀法制备的模具脱模效果较好，基本没有残留模料。

4 结论

采用化学微蚀刻法和微细电镀法均可以制备微流控芯片金属模具。化学微蚀刻法制备的模具微结构侧壁呈不规则弧形、尺寸均匀性相对较差，表面粗糙度较大 (R_a=3.58 μm)。而微细电镀法制备的模具微结构的侧壁呈规则的梯形、尺寸均匀性好、表面粗糙度较低 (R_a=0.65 μm)。综合比较，微细电镀法制备的微流控芯片金属模具在微结构的侧壁陡度、尺寸均匀性和粗糙度方面比化学微蚀刻好。

参考文献

[1] Manz A, Graber N, Widmer H M. Miniaturized total chemical analysis systems: a novel concept for chemical sensing [J]. Sensor. Actuator. B-Chem., 1990, 1(1): 244

[2] Whitesides G M. The origins and the future of microfluidics [J]. Nature, 2006, 442: 368

[3] Dittrich P S, Manz A. Lab-on-a-chip: microfluidics in drug discovery [J]. Nat. Rev. Drug Discov., 2006, 5(3): 210

[4] Lee L J. Design and fabrication of CD-like microfluidic platforms for diagnostics: Polymer-based microfabrication [J]. Biomed. Microdevices, 2001, 3(4): 339

[5] Li C W, Cheung C N, Yang J, et al. PDMS-based microfluidic device with multi-height structures fabricated by single-step photolithography using printed circuit board as masters [J]. Analyst, 2003, 128(9): 1137

[6] 罗怡, 王晓东, 刘冲等. 一种新型微流控芯片金属热压模具的制作工艺研究 [J]. 中国机械工程, 2005, 16(17): 1505

[7] 宋满仓, 刘莹, 祝铁丽等. 塑料微流控芯片的注塑成型 [J]. 纳米技术与精密工程, 2012, 9(4): 329

[8] Rao P N, Kunzru D. Fabrication of microchannels on stainless steel by wet chemical etching [J]. J. Micromechan. Microeng., 2007, 17 (12): N99

[9] Ho S, Nakahara T, Hibbard G D. Chemical machining of nanocrystalline Ni [J]. J. Mater. Proc. Technol., 2008, 208(1): 507

[10] Fonda P, Nakamoto K, Heidari A, et al. A study on the optimal fabrication method for micro-scale gyroscopes using a hybrid process consisting of electric discharge machining, chemical etching or micro-mechanical milling [J]. CIRP Annals-Manuf. Technol., 2013, 62(1): 183

[11] 黄红光, 郭钟宁, 王冠等. 模具钢表面阵列微结构蚀刻工艺的实验研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2014, 26(2): 194

[12] Kawan A, Yu S J, Park H J, et al. Erratum to: Fabrication of geometric sapphire shaped InGaN/Al_2O_3 (S) LED scribed by using wet chemical etching [J]. J. Korean Phys. Soc., 2014, 64(12): 1935

[13] 张午花, 费敬银, 骆立立等. 脉冲电沉积高速Ni工艺研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2013, 33(4): 317

[14] McGeough J A, Leu M C. Electroforming process and application to micro/macro manufacturing [J]. CIRP Annals-Manuf.Technol., 2001, 50(2): 499

[15] Weinmann M, Weber O, Bähre D, et al. Photolithography-rlectroforming-pulse electrochemical machining: An innovative rrocess chain for the high precision and reproducible manufacturing of complex microstructures [J]. Int. J. Electrochem. Sci., 2014, 9: 3917

[16] Kim J S, Min I K, Kim J D. Development of a selective electroforming process for micro-sized probe tips used in LCD inspection machines [J]. J. Phy., Conf. Ser., 2012, 379(1): 012039

